

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平7-506392

第3部門第3区分

(43) 公表日 平成7年(1995)7月13日

(51) Int.Cl.*	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 8 F 2/16	MBD	9362-4J	
! C 0 8 F 20/18	MMC	7242-4J	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願平5-519589	(71) 出願人	イー・アイ・デュボン・ドゥ・ヌムール・ アンド・カンパニー
(86) (22) 出願日	平成5年(1993)5月3日		アメリカ合衆国 19898 デラウェア州
(85) 翻訳文提出日	平成6年(1994)11月1日		ウィルミントン マーケット ストリート
(86) 国際出願番号	PCT/US93/04176		1007
(87) 国際公開番号	WO93/22351	(72) 発明者	ダーモン, マイケル ジェイ.
(87) 国際公開日	平成5年(1993)11月11日		アメリカ合衆国 19014 ペンシルベニア
(31) 優先権主張番号	876, 764		州 アストン ベンダー ドライブ 625
(32) 優先日	1992年5月1日	(72) 発明者	バージ, チャールズ ティー.
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アメリカ合衆国 19810 デラウェア州
(81) 指定国	AU, BR, CA, JP, KR, NZ		ウィルミントン ボックスウッド ドライ ブ 2621
		(74) 代理人	弁理士 谷 義一 (外1名)
			最終頁に続く

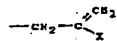
(54) 【発明の名称】 水性系における改善された重合方法

(57) 【要約】

エマルジョンまたは懸濁法などの水性系内でのフリーラジカル重合の改善された方法。金属キレート連鎖移動触媒により得られるような比較的低分子量のマクロモノマーの存在下で、この重合は行われる。この方法は、アクリルおよびオレフィンポリマーを含む様々なポリマーおよびコポリマーの分子量を低減するために有効である。

請求の範囲

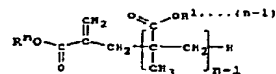
1. 下記の末端基を有するマクロモノマーまたは分子重量分布マクロモノマーが存在する水性媒体内で実行されることを特徴とする不飽和モノマーのフリーラジカル重合方法。



ここで、Xは、-CONR¹、-COOR²、OR³、-OCOR⁴、-OCOOR⁵、-HCOOR⁶、ハロ、シアノ、または置換あるいは非置換フェニルまたはアリルであり、このうちの各Rは、ハロゲン、シリル、あるいは置換または非置換アルキル、アルキルエーテル、フェニル、ベンジル、およびアリルからなる群から独立して選択されるものであり、ここでの置換されたとは、エポキシ、ヒドロキシ、イソシアナート、シアノ、アミノ、シリル、酸、ハロ、またはアクリルからなる群から選ばれた置換基を意味しており；R¹はHを除外しないRと同一であり；各アルキルは1から20の炭素原子を有する分岐、非分岐、または環状の炭化水素からなる群から独立して選ばれるものであり；ハロまたはハロゲンは、ブロモ、ヨード、クロロまたはフルオロであり；Xが置換または非置換フェニルまたはアリルである場

5. Xが、-COOR またはフェニルであり、Rが、どちらかがエポキシ、ヒドロキシ、シリルまたは酸により非置換または置換されていてもよいアルキルまたはフェニルである、マクロモノマーあるいは分子重量分布マクロモノマーの存在下で、重合が行われることを特徴とする請求の範囲第1項または第3項に記載の方法。

6. 重合が、以下の式で表されるマクロモノマーあるいは分子重量分布マクロモノマーの有効量の存在下で行われることを特徴とする請求の範囲第1項または第3項に記載の方法。

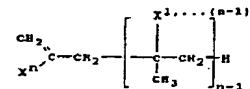


ここで、nは、平均で、2ないし100であり、R¹ないしRⁿは、水素、置換または非置換アルキル、アルキルエーテル、フェニル、ベンジル、またはアリル、からなる群から独立して選ばれるものであり、前記の置換基はエポキシ、ヒドロキシ、イソシアナート、シアノ、アミノ、シリル、酸、ハロ、またはアシルからなる群から選ばれるものであり；各アルキルは1から12

合には純粋の二量体の使用を含まない。

2. 該重合が、不飽和モノマーのエマルジョンまたは懸濁重合であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の方法。

3. 重合が、以下の式で表されるマクロモノマーあるいは分子重量分布マクロモノマーの有効量の存在下で行われることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の方法。



ここで、nは平均2ないし100であり、X¹ないしXⁿは独立して選ばれた前記定義のXである。

4. Xが、-CONR¹、-COOR²、または非置換あるいは置換フェニルまたはアリルであり、Rが、前記定義のものであるマクロモノマーあるいは分子重量分布マクロモノマーの存在下で、重合が行われることを特徴とする請求の範囲第1項または第3項に記載の方法。

の炭素原子を有する分岐、非分岐、または環状の炭化水素からなる群から独立して選ばれるものであり、ハロは、ブロモ、ヨード、クロロまたはフルオロからなる群から選ばれるものであり、シリルは-SiR³(R⁴)(R⁵)であり、ここで、R³、R⁴、およびR⁵はアルキル、フェニル、アルキルエーテル、またはフェニルエーテルから独立して選ばれるものであり、ここでのアルキルは前記定義のものである。

7. 重合が20ないし170℃で行われることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の方法。

8. 重合が開始剤の存在下で行われることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の方法。

9. 開始剤がアゾまたは過酸化物を含む化合物であることを特徴とする請求の範囲第8項に記載の方法。

10. 異なるモノマーの混合物が共重合化されることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の方法。

11. モノマーの一部が、炭鎖サイトを形成する反応を可能とする官能性を有することを特徴とする請求の範囲第10項に記載の方法。

特表平7-506392 (3)

12. 前記官能性が、エポキシ、ヒドロキシ、イソシアナート、シリル、アミン、酸、アクリルおよびメタクリルアミド、またはこれらの組み合わせからなる群から選択されることを特徴とする請求の範囲第11項に記載の方法。

13. 本発明で用いられる前記マクロモノマー連鎖移動試剤は、分子量の分布を有し、2から100の範囲の重合度を有することを特徴とする請求の範囲第1項に記載の方法。

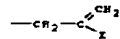
14. 本発明で用いられる前記マクロモノマー連鎖移動試剤は、分子量の分布を有し、2から20の範囲の重合度を有することを特徴とする請求の範囲第13項に記載の方法。

15. n が平均2から7であることを特徴とする請求の範囲第3項に記載の方法。

16. 前記マクロモノマーが実質上純粋であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の方法。

17. 前記マクロモノマーがアルキルメタクリラートからなり、該アルキルが1から10の炭素原子を有することを特徴とする請求の範囲第1項に記載の方法。

22. 請求の範囲第1項の方法により得られるコポリマーであって、下記の式で表される少なくとも一つの末端基を有することを特徴とするコポリマー。



23. 請求の範囲第22項のコポリマーからなる組成物。

24. 前記組成物が基板用のコーティングであることを特徴とする請求の範囲第23項に記載の組成物。

25. 前記組成物が、顔料着色されたまたは顔料着色されていないものであることを特徴とする請求の範囲第24項に記載の組成物。

18. 前記マクロモノマーが、メチル、エチル、プロピルおよびブチルメタクリラート；フッ素化アルキルメタクリラート、アルファ-メチルスチレン、ヒドロキシエチルメタクリラート、グリシジルメタクリラート、メタクリル酸、メタクリロニトリル、またはこれらの組み合わせからなる群から選ばれるモノマー単位からなることを特徴とする請求の範囲第1項または第3項に記載の方法。

19. 前記マクロモノマーまたは分布マクロモノマーが、金属キレート連鎖移動プロセスの生成物であることを特徴とする請求の範囲第1項または第3項に記載の方法。

20. 前記マクロモノマーの有効量が、モノマー存在量の量で、0.01から80%の範囲にあることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の方法。

21. 前記有効量が重量で1から20%の間にあることを特徴とする請求の範囲第20項に記載の方法。

明 細 書

水性系における改善された重合方法

技術分野

本発明は、水性系における改善されたフリーラジカル重合方法に関するものである。特に、水性条件下での連鎖移動試剤として、末端不飽和エチレンを有する、ある種のマクロモノマーを用いる該方法に関するものである。このようなマクロモノマーは、これらによって製造されるポリマーあるいはコポリマーの分子量を制御するに有益なものである。

背景技術

あらゆる重合法において、製造されるポリマーを特有用途あるいは需要に適用するために、該ポリマーの分子量を制御することが必要である。例えば、元来、高分子量ポリマーを製造しやすい安定した重合系において、製造されるポリマーの分子量を制限することが、好ましい、あるいは必要であり、これは、正確に予測かつ制御可能な手法でなければならない。このような分子量の制限は、塗布中における溶剤飛散の低減を確実とするために高固形含量が要求され、さら

特表平7-506392 (4)

に、塗布容易とするために低粘度が要求される塗液および上塗りに使用するポリマー溶液を調製する場合に、望ましい、あるいは必要である。

水性系でのポリマー分子量の制御は、特に限定的であり、問題を含むものであった。ブチルあるいはドデシルメルカプタンなどのメルカプタンは、該分子量を低減するために広く使用されている。しかし、フリーラジカル重合では、このような分子制限を可能とする従来法は多く存在している。これらは、著しい欠点と問題を伴っており、以下を含んでいる。

(1) 高(開始剤/モノマー)比。しかし、開始剤の消費項目においてコスト高となる。また、多い開始剤量により、製造されたポリマーに好ましくない末端基が生じてしまう。

(2) 高温度での重合、特に、懸濁(ビード; bead)または乳濁重合。しかし、好ましくない成長反応、熱開始反応、および好ましくない二次反応が誘発される。

(3) チオール連鎖移動試剤の化学量論的量の該重合系への添加。しかし、硫黄含有試剤を該ポリマー中に付着混合することにより、必要とされる耐久性より低い耐久性を該ポリマーに与えることになる。また、イオン含有連鎖移動試剤の使用に伴って、臭気上の問題が生じる。

(4) 水性および非水性重合を有する米国特許

第4,680,352号および米国特許第4,694,054号に開示されているようなコバルト(II)キレートを用いる連鎖移動試剤。しかし、これらのあり得る欠点は、あるものは水の中で効かず、あるものは低pHによって逆に作用したり非活性化されることである。それらは、色の問題を生じる可能性があり、特に、ある種のモノマーとの相互作用がコバルトキレートのより高い量を必要とする場合に生じやすい。

いくつかの状況で、あるポリマーの分子量を制御する手段としての連鎖移動試剤として、末端エチレン様不飽和オリゴモノマーあるいはマクロモノマーを用いることは、周知である。連鎖移動試剤として作用するマクロモノマーに関する研究および文献は、数多く存在している。

マクロモノマーは、例えば、米国特許第4,547,327号、米国特許第4,170,582号、米国特許第4,608,656号、日本特許第3,161,562号、日本特許第3,161,593号に開示されているようなものが知られている。また、P.カシオリ(P. Cacioli)ら、J. Makromol. Sci.-Chem., A23(7), 839-852(1986)およびH. 田中ら、Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 27, 1741-1748(1989)を参照のこと。水性重合の記載については、米国特許第4,170,582号および特開平3-161593号(1991年)および特開平3-161592号(1991年)を参照されたい。

本発明の目的は、触媒的な連鎖移動試剤として末端不飽和マクロモノマーを用いる、水性系における重合法を提供することにある。さらに、本発明の目的は、製造するポリマーあるいはコポリマーの分子量を制御することにある。

本発明の使用は、問題のある硫黄含有連鎖移動試剤の使用を避けることである。また、本発明は、より低い重合温度、開始剤コストの低減、および色の改善を含む、数多くの高い利点を有している。得られるポリマーおよびコーティングは、改善された耐久性を示す。

さらに本発明の他の目的は、最終ポリマーから得られる、紫外線による分解に晒されることが少ない製品を得ることができ、該ポリマーを塗料や上塗り剤などの多くの応用に有益な改良された方法を提供することにある。他の応用として、像形成、電子、例えばホトレジスト、エンジニアリングプラスチック、および一般のポリマーの領域にもある。

これらおよび他の目的は、以下において明らかにする。

発明の開示

本発明は、水性系において一つまたはそれ以上のモノマー種の改良されたフリーラジカル重合法を提供す

ることにあり、前記水性系では、重合は連鎖移動試剤の存在下で起こり、本改良は、該連鎖移動試剤が、以下に明示するように、末端不飽和マクロモノマーであることを特徴とするものである。製造される該ポリマーは、架橋のための官能基を持っていたり、持っていなくてもよい。本発明の別の観点によれば、このように製造された該ポリマーは、コーティング剤、特に上塗り剤および塗料に使用するための改良された特性を有することが判明している。

発明を実施するための最良の形態

本発明は、水性系あるいは溶媒内での、所望のモノマー組成物のフリーラジカル重合法に関するものである。この重合法により、エチレン、プロピレンあるいはブタジエンなどのオレフィン、塩化ビニルあるいはフッ化ビニルなどのハロゲン化ビニル、フッ化ビニリデン、ビニルエーテル、テトラフルオロエチレン、スチレン、アクリルあるいはメタクリル酸およびそれらのエステルあるいはアミド、クロロブレン、酢酸ビニル、アクリロニトリル、および/またはそれらの混合物から得られる広範な様々なポリマーあるいはコポリマーが製造される。後者は、架橋サイト(site)として働くことのできる官能基を担うコモノマーを有する様々なコモノマーと重合され得る。

特表平7-506392 (6)

本発明は、他のものの中で、生成されたポリマーまたはコポリマーの分子量を調整または減少させるのに有効である。また、本発明は、例えば、テレキリーク (telechelics) または疑似テレキリーク (pseudo-telechelics) を製造するために、ポリマーの末端に官能基を配置するのに有効でもある。他の重要な用途は、以下に詳細に説明される。

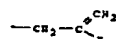
本発明の方法はフリーラジカル連鎖移動試剤として、 ω -不飽和部分を有し、相対的に低分子量のマクロモノマーを用いる。このマクロモノマーはそれ自体が金属キレート連鎖移動触媒として機能するものである。そのようなマクロモノマーの代表的なものとしては、少なくとも二つのモノマーユニットからなる化合物がある。しかしながら、少ない方が好ましいが、 ω -不飽和マクロモノマーは公知または従来の有機合成法に従って重合することになしに製造される場合も予定されている。

本発明に用いられるマクロモノマー連鎖移動試剤は、純粋な化合物または化合物のポリ分散混合物であってもよい。これらの材料は、事実上、いかなるフリーラジカル重合のための連鎖移動試剤として使用されたときにも単独または混合されて用いられる。

好ましくは、本発明の連鎖移動試剤はポリ分散混合物として用いられる。この混合物は分子量の分布を有し、非常に低い重合度、すなわち $DP = 2 \sim 100$ 、好ま

しくは $2 \sim 20$ 、最も好ましくは $2 \sim 7$ の重合度を有する。各特別のマクロモノマー化合物に関し、 n は整数である。

上記マクロモノマーの重要性は、このマクロモノマーによって生成されるポリマーと同様に、下記の末端基を含む点にある。



ここで、式中 X は、 $-CONR^1$ 、 $-COOR$ 、 OR^1 、 $-OCOR$ 、 $-OCOR^1$ 、 $-NRCOOR^1$ 、ハロ、シアノ、または置換あるいは非置換のフェニルまたはアリルであり、各 R は、それぞれ独立して、水素、シリル、または置換あるいは非置換のアルキル、アルキルエーテル、フェニル、ベンジル、およびアリルからなる群より選択されたものである。上記官能基は、エポキシ、ヒドロキシ、イソシアナート、シアノ、アミノ、シリル、酸 ($-COOH$ 、ハロ、またはアシルと置換されてもよい。 R^1 は H を除いて R と同一であり、各アルキルは、それぞれ独立して、分枝の、非分枝の、または環状の、 $1 \sim 12$ 個の炭素原子、好ましくは $1 \sim 6$ 個の炭素原子、最も好ましくは $1 \sim 4$ 個の炭素原子を有する炭化水素類である。ハロすなわちハロゲンはフロモ、ヨード、クロロまたはフルオロであり、好ましくはクロロおよ

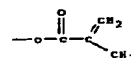
びフルオロである。シリルは $-SiR^2(R^3)(R^4)$ などを含み、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立して、アルキル、フェニル、アルキルエーテル、またはフェニルエーテルであり、好ましくは R^2 、 R^3 および R^4 のうち少なくとも二つは加水分解可能な基であり、より好ましくは少なくとも二つはアルキルエーテルであり、アルキルは上記の定義の通りであるが、好ましくはメチルまたはエチルである。多くのシリル基は縮合されていてもよい。例えば、 $-Si(R^2)_2-O-Si(R^3)_2R^4$ のような有機ポリシロキサン (式中、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立してアルキルである。) が縮合の例である。シリル基一般に関しては米国特許第 4,518,725 号明細書を参照されたい。

本発明における用途に好ましいマクロモノマーの種類は、上述の構造に従ったマクロモノマーである。ここで、 X は $-CONR^1$ 、 $-COOR$ 、非置換あるいは置換のフェニル、アリル、ハロ、シアノであり、 R は上記の定義通りである。

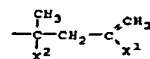
本発明における用途にさらに好ましいマクロモノマーの種類は、上記の構造に従ったマクロモノマーのうち、 X は $-COOR$ またはフェニルであり、 R はアルキルまたは非置換のフェニルまたはエポキシ、ヒドロキシ、アルコキシルまたは水素と置換したフェニルである。

本発明に用いられるマクロモノマーは、下記の末端

基を有する従来のマクロモノマーから区別されるべきである。

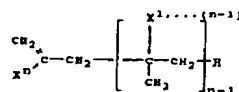


好ましくは、本発明に用いられるマクロモノマーは、このマクロモノマーによって生成されたポリマーと同様に、下記の末端基によって特徴づけられている。



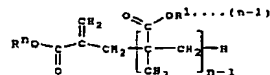
ここで、 X^1 および X^2 は、それぞれ独立して選択される (同一または異なる) 上記定義の X である。

本発明における使用に迫したマクロモノマーの一般的な化学構造は以下に示される。



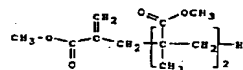
ここで、 n は平均2~100であり、好ましくは2~20であり、 $X^1 \sim X^n$ は、それぞれ独立して前記 X においてと同様に定義される。

例えば、メタクリラートマクロモノマーの一般式は次の通りである。



ここで、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^n$ は、それぞれ独立して、前記 R のように選択され（同一または異なる）かつ定義されるものであり、 n は2~20であり、好ましくは2~7である。

非常に特異な例として、メチルメタクリラート三量体を次に示す。ここで、 n は3であり、 R は $-\text{CH}_3$ である。



上記のように、二量体、三量体、四量体またはこれ

注目されることは、前掲の日本文献には、それらの純粋な連鎖移動化合物が重合法あるいは例えばコバルトを含む金属キレート連鎖移動法によって調製されるということが示されていない、ことである。

本発明によれば、好適なマクロモノマーは、二量体、三量体、四量体、およびモノマーのより高いオリゴマーである。したがって、使用可能なマクロモノマーは、メチル、エチル、プロピル、ブチル、2-エチルヘキシルなどの分岐、非分岐または環状のメタクリラート、および/またはデシルメタクリラート；シクロヘキシル、フェニル、またはベンジルメタクリラート；グリシジルメタクリラート、ヒドロキシエチルまたはヒドロキシプロピルメタクリラート、メタクリル酸、メタクリロニトリル、メタクリルアミド、2-イソシアナートエチルメタクリラート、ジメチルアミノエチルメタクリラート、 N 、 N -ジメチルアミノ-3-プロピルメタクリルアミド、ヒープチルアミノエチルメタクリラート、メタクリルオキシプロピルトリメトキシシランなどのシラン、またはこれらの混合物、およびその他の多くのもの、である。例えば、メチルメタクリラートおよびメタクリロニトリルの反応生成物のようなヘテロマクロモノマーが、好適である。これらのマクロモノマーは、以下に説明するように、金属キレート触媒連鎖移動物質、例えば、コバルトキレートによって、最も容易に得ることができる

らの混合物は、本発明の使用に適している。分子量を変化させる混合物を、大量に準備することは多分容易である。オリゴマーは広範囲の分子量を有するように生成されてもよい。例えば四量体のように、より純粋または純粋なオリゴマーを得るために蒸留を繰り返してもよい。マクロモノマーはいかなる特別な形態である必要はない。マクロモノマーは液体または固体として貯蔵され、大量に添加され、溶媒に混合され、モノマーと混合されてもよい。

多くのマクロモノマーは、それらは本方法に使用できるものであるが、例えば、ジャノウィック(Janowicz)の欧州特許出願公報第0 251 942号に説明されているように、公知である。この特許出願の説明は、番号を参照することによって、ここに併合されるものとする。該アルファ-メチルスチレン二量体、これは化合物2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンと同一であるが、この二量体は、前掲の日本文献に水性エマルジョンの連鎖移動試剤として開示されている。したがって、請求の発明は、純粋な二量体、すなわち、 n が2で、 X はフェニルであり、先の特許な化合物が含まれるこのようなマクロモノマーの分布を除外しない場合の前記の化合物、の使用を含まない。しかし、このようなフェニルあるいはアリル基を含む連鎖移動試剤は、得られるポリマーの特性が芳香族末端基に基づくものであるので、あまり好ましくない。

が、他の方法によっても得ることができる。

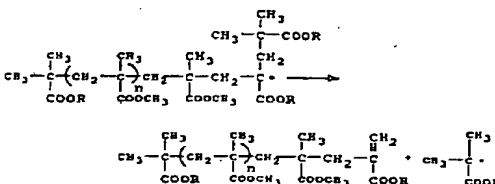
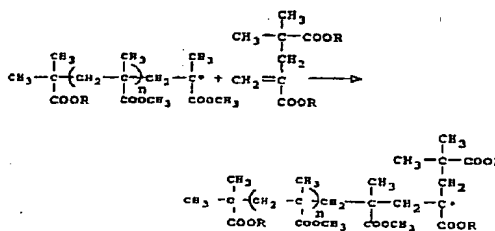
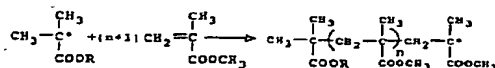
本マクロモノマーは、例えば、アクリルおよび他のモノマーの重合中の分子量を、該モノマー混合物に対し数重量パーセントだけの有効添加量で、制御することに、用いることができる。マクロモノマー連鎖移動試剤の好適な範囲は、重量で0.01%から80%の間であり、好ましくは約0.1ないし40%であり、最も好ましくはモノマー反応系の重量の1ないし10%である。バルク（塊状）またはビード（溶球）重合においては、ある場合では、その制御されていない分子量から分子量を低く低下させる必要があり、たった0.001ないし5%のマクロモノマー連鎖移動試剤が好適となる。

本発明にかかるポリマーは、コーティングおよびシーラントを含む、基本的には当業者が低分子員で低分散度のポリマー材料を用いるであろうような広い用途を持っている。耐久性が必要とされるコーティングに関しては、本発明によって得られるポリマーおよびその組成は、前述の末端基に関連した有益な特性を得ることができる。例えば、このように得られた透明仕上げ塗料(clears)のQUV特性は、開始剤添加量の多い、高温度の、あるいは他の連鎖移動試剤などの他の方法により得られた透明仕上げ塗料に比べて、改善される。混和性および/または粘度の差もまた、改善される。したがって、他の分子重量制御法では含まれてし

特表平7-506392 (7)

もう有害成分なしにポリマーを得ることができる。

出願人は、いかなる理論にも結びつけるつもりではないが、本願のマクロモノマー連鎖移動助試剤を用いる場合、マクロモノマーは、通常の重合に加えて、ベータ切断反応(beta-scission reaction)を受けることができるため、付随して分子量制御が生じるものと思われる。このベータ切断反応によって、マクロモノマー分子の一部が成長中のポリマー分子の他の末端に結合され、これがポリマーの成長を終わらせる。マクロモノマーの分離部分は、今やフリーラジカル中心をきみ、反応系のフリーモノマーに付加されることによって、成長する。また通常の重合が生じるまで、該ポリマー鎖に沿ってランダムに結合した付加的なマクロモノマー単位が存在するであろう。ベータ切断が通常の重合に係る場合は、該ポリマーの末端に結合した官能基を有するテレケリック(telechelic)ポリマーが、高いレベルで生成される。前述の式で、特殊なX基で表したが、次のような反応機構が生じるものと思われる。



本発明は、水性系における不飽和モノマーのフリーラジカル重合法に関するものである。前述のように、この使用により、前述したような腐蝕化合物を使用することなく、エマルジョン重合における分子量制御において長い間存在し続けてきた問題を解消する。水性という用語で意味することは、媒体の主成分が水であり、この水の中で該重合が行われるということである。これは、懸濁、エマルジョンまたは溶液重合で生じるような、当業者にとつて周知の、重合を含む。この重合は、一般的に、少量の有機溶媒、例えば、アルコールを含んでもよいが、ほとんどの場合、基本的には水である溶媒の中で、行われる。

重合は、モノマー、開始剤および水がリアクターの中に導入され、効果的な重合温度に加熱されるバッチ法でもよい。バッチ法では、反応はモノマー現流を避ける圧力下で実行され、水媒体は反応熱を吸収するように見える。懸濁試剤は粒徑を制御し、該ポリマーは水から析出し、濾過される。ポリマーの代表例は、80%のメチルメタクリレートと20%のメタクリル酸とからなる単純なアクリルポリマーである。

本発明で用いられるマクロモノマーは、一般的に、標準的な溶液重合技術によって調製されるが、エマルジョン、懸濁またはバルク重合法によって調製されてもよい。好ましくは、金属キレート連鎖移動助試剤が、この調製法に用いられる。このような方法は、ジャノ

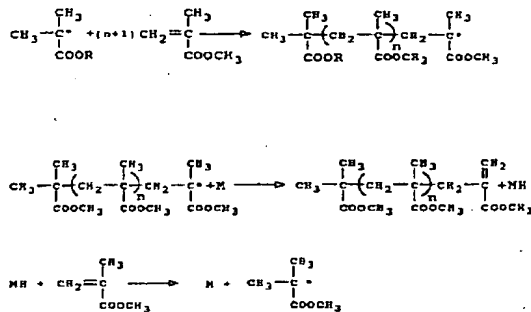
ウィック(Janowicz)らに公布された前記の米国特許第4,680,352号と、ジャノウィックに公布された米国特許第4,694,054号とに開示されている。これら双方は同一人に譲渡されており、番号を参照することにより、その全体をここに併合するものとする。本発明のマクロモノマーの比較的低い分子量のいくつかを得るために、より多量の金属キレート連鎖移動助試剤を用いることができる。本発明の比較的低い分子量のマクロモノマーまたは二量体や三量体などのオリゴマーを得るために、同様の従来方法を用いることができる。實際に、一つの連鎖移動助試剤が他の連鎖移動助試剤を得るために用いられる。

炭素中心ラジカル(carbon-centered radicals)を生成する開始剤は、該金属キレート連鎖移動助試剤を破壊しないほどに十分に配らなく、該マクロモノマーを調製するために典型的に用いられる。以下に記載するアゾ化合物が、好適な開始剤である。

本マクロモノマーを得る方法では、広範な根々のモノマーおよびモノマー混合物を用いることができる。

本マクロモノマー連鎖移動助試剤を調製するために好適に用いられるこの種の反応シーケンスは、前述の式において、Xは-COOCH₃である特殊な場合を例にして、以下のように、表すことができる。

特表平7-506392 (8)



ここで、 M^+ は、当業者に公知であるコバルト錯体の一つなどの金属キレート触媒連鎖移動助試剤である。

当業者には明らかであるように、これらのマクロモノマーは、好ましくは別々に合成され、次に重合反応混合物に添加されるものであるが、好適な反応物からその場で調製することもできるであろう。

本発明にかかる水性重合法では、ポリマーまたはコポリマーは前述のマクロモノマー連鎖移動助試剤を用いて生成されるが、この水性重合法は、20〜170℃、好

ましくは50〜145℃で、好適に実施される。

ラジカルの全ての源または重合開始剤として公知のいずれも、該開始剤に好適に用いられ、これは、溶媒または選択されたモノマー混合物への必須の溶解性を有し、重合温度における好適な半減期を持っている。重合開始剤は、レドックスまたは熱的あるいは光化学的に誘導されるもので、例えば、アゾ化合物、過酸化物、ペルオキシエステル、過硫酸塩である。好ましくは、該開始剤は、重合温度において、約1分から約一時間の半減期を持っている。いくつかの好適な開始剤としては、過硫酸アンモニウム、アゾクメン：2,2'-アゾビス(2-メチル)ブタジニトリル：4,4'-アゾビス(4-シアノブチラ酸)：および2-(ヒープチルアゾ)-2-シアノプロパンが含まれる。必須の溶解性と好適な半減期を持つ他の非アゾ開始剤もまた用いることができる。

該重合法は、バッチ、半バッチ、連続、あるいはフィード法のどの方法としても実行可能である。バッチモードで実行する場合は、リアクターは、一般に、マクロモノマーおよびモノマー、あるいは水性媒体およびモノマーによって充填される。次に、該混合物に所要量の開始剤が、一般にM/I(開始剤に対するモノマー)比が10から200となるように、添加される。代表的な例では、マクロモノマー連鎖移動助試剤が、触媒ノ開始剤すなわちC/Iの比が0.10ないし20の範囲とな

る量だけ添加される。該混合物は、必要な時間、通常は半時間から10時間、加熱される。

該重合がフィードシステムとして実行される場合は、特にエマルジョンに対しては、反応は、一般的に次のように実行される。リアクターには水性媒体が充填される。別体の容器にはモノマーおよびマクロモノマーが入れられる。別体の容器に開始剤と水性媒体が添加される。前記リアクター内の水性媒体は、前記モノマーおよびマクロモノマー溶液が例えばシリンジポンプまたは他のポンプ装置により導入されている間中、加熱、攪拌される。供給速度は溶液量に従って大き目に決定される。この供給が完全な場合は、加熱がさらに半時間かそれ以上続けられる。

いずれかのタイプの工程では、ポリマーは、水性媒体および未反応モノマーを除去することによって、または非溶媒で沈殿させることによって分離され得る。これに代えて、ポリマー溶液は、その適用に適當であれば、そのように用いられ得る。

該重合法は、重合生成物を形成するために用いられる反応混合物中において個々のモノマーで実行される。例えば、メタクリラートおよびアクリラートのエステルモノマーおよびスチレンを含めてもよい。本発明に有用なメタクリラートは、炭素原子数が1〜12個のアルコール類のエステルであって、分枝の、未分枝の、または環状のアルキルエステルと、例えばメタク

リル酸メチルおよびメタクリル酸エチルなどのメタクリル酸とを含む。他のモノマーは、限定されないがアリル、アルコキシリル、グリシジル、ヒドロキシアルキル(例えば、ヒドロキシエチルおよびヒドロキシプロピル)、アリルオキシエチルおよびモノまたはジアルキルアミノアルキルメタクリラートを含む。ここで、アルキルは炭素原子を1〜12個有し、好ましくは1〜8を有し、最も好ましくは1〜4を有する。

本発明の方法に従って重合され得る他のモノマーは、テトラフルオロエチレン、塩化ビニル、スチレン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、プロピレン、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、マレイン酸またはイタコン酸の無水物、およびそれらの酸などを含む。

本発明はフリーラジカル重合の分野における幅広い適用性を有し、多くの用途を有するポリマーおよびコポリマーを製造するのに用いられ得る。本発明によって製造されたポリマーは、紫外線による劣化に対する改良された抵抗性を有する改良された耐久性を示すことができる。そのようなポリマーは、自動車用や他の乗物用のクリアコートおよびベースコートの仕上げまたは塗膜、または広範な基材に対する補修用仕上げを含むコーティング用途に用いられ得る。そのようなコーティングには、さらに顔料、耐久剤、コロジオンおよび酸化防止剤、攪み制御剤、金属フレーク、および他

る量だけ添加される。該混合物は、必要な時間、通常は半時間から10時間、加熱される。

該重合がフィードシステムとして実行される場合は、特にエマルジョンに対しては、反応は、一般的に次のように実行される。リアクターには水性媒体が充填される。別体の容器にはモノマーおよびマクロモノマーが入れられる。別体の容器に開始剤と水性媒体が添加される。前記リアクター内の水性媒体は、前記モノマーおよびマクロモノマー溶液が例えばシリンジポンプまたは他のポンプ装置により導入されている間中、加熱、攪拌される。供給速度は溶液量に従って大き目に決定される。この供給が完全な場合は、加熱がさらに半時間かそれ以上続けられる。

いずれかのタイプの工程では、ポリマーは、水性媒体および未反応モノマーを除去することによって、または非溶媒で沈殿させることによって分離され得る。これに代えて、ポリマー溶液は、その適用に適當であれば、そのように用いられ得る。

該重合法は、重合生成物を形成するために用いられる反応混合物中において個々のモノマーで実行される。例えば、メタクリラートおよびアクリラートのエステルモノマーおよびスチレンを含めてもよい。本発明に有用なメタクリラートは、炭素原子数が1〜12個のアルコール類のエステルであって、分枝の、未分枝の、または環状のアルキルエステルと、例えばメタク

特表平7-506392 (9)

の添加物を含めてもよい。追加的な適用は、映像、電子工学、例えばフォトレジスト、エンジニアリングプラスチック、添加剤、シーラントおよびポリマー一般の分野に存在する。

以下の実施例は、本発明方法を具体的に説明するものである。特に表示しない限り、全ての部数は重量であり、全ての分子量はポリスチレン標準に基づいたものである。

実施例 1 ~ 3

実施例 2 および 3 は本方法によるエマルジョン重合法を説明するもので、対照例（コントロール）である実施例 1 とともに示す。反応混合物の組成に従って、マクロモノマー連鎖移動剤の变化量 X が用いられる。全ての反応組成分は、BMA/2EHMA/HEMA/HAA/メタクリルアミド/オリゴマー-pMMAであり、量で示すそれぞれの比率は、 $30-X:61:3:3:3:X$ であり、ここで、BMA はブチルメタクリレート、2EHMA は 2-エチルヘキシルメタクリレート、HEMA はヒドロキシエチルメタクリレート、MMA はメチルメタクリレートであり、pMMA は前述の一般式によって記述され、平均分子量数（以下、 M_n と記す）が 316 であり、ポリマー分散度すなわち M_w/M_n （以下、 D と記す）が 1.31 であるような種類のポリメチルメタクリレートマクロモノマーである。本重合には、以下の成分が用いられた。

量 (部)	
<u>パート 1</u>	
脱塩水	250.94
TREM LF-40	1.33
Dupanol WAQE	1.11
<u>パート 2</u>	
脱塩水	32.64
過硫酸アンモニウム	0.76
<u>パート 3</u>	
ブチルメタクリレート	90.52-X
2-エチルヘキシルメタクリレート	184.05
ヒドロキシエチルメタクリレート	9.05
メタクリルアミド	9.05
メタクリル酸	9.05
オリゴマー-pMMA	X
TREM LF-40	3.80
DUPANOL WAQE	3.11
脱塩水	181.87
<u>パート 4</u>	
脱塩水	80.88
合計	858.16

上記リストにおいて、TREM LF-40 は、ドデシルアリスルホコハク酸ナトリウム（40%）水溶液であり、DUPANOL WAQE はラウリル硫酸ナトリウム（30%）水溶液であり、これらは市販のエマルジョン安定剤である。

パート 1 が、2 リットルのリアクター内に充填され、混合、溶解され、185 から 187 °F に加熱される。続いて、パート 2 が開始剤供給容器内に充填され、混合、溶解される。続いて、パート 3 が前記モノマー供給容器内に充填され、混合はされない。パート 3 の組成分は、予め乳濁化され、80 から 85 °F の温度のエマルジョンに調節される。前記リアクター内にパート 3 の 5% が単回投入されて重合が開始される。リアクターの温度は、185 から 187 °F に固定され、パート 2（開始剤溶液）の全てが一度に添加される。リアクターの温度が上昇する。温度が安定したら、パート 3 の残部が 90 分かけて添加される。リアクターの温度は 190 から 194 °F に維持される。パート 3 の添加が終了したら、リアクターは 190 から 194 °F に 60 分間維持され、100 °F に冷却され、その後、パート 4 が 5 分間かけて添加される。

生成物の固形分は、35.35% である。各実施例 1 ないし 3 で得られた生成物の結果を下記の第 1 表に示す。この表によれば、少量添加量のオリゴマー-pMMA は、水性系において、効果的な連鎖移動剤であり、

該ラテックスの分子量を、潜在的には 100,000 以上の M_n を持っているが未決定の分子量から 12,000 以下の M_n に効率よく低減する、ことが示される。また、第 1 表によれば、該ラテックスの平均粒径においては、分子量の低減は、僅か、もしくは全く生じない、ことが示される。

(以下余白)

特表平7-506392 (10)

第1表 BMA / ZEHMA / HEMA / MAA / pMMA / 40JT-pMMA (重量比)									
実施例	40JT-CTA (Mn=316,000)	X	Mn	Mw	分散度	平均値	標準偏差		
1	2270-6	0	11743	31156	2.56	107 ne	31 ne		
2	pMMA	5	7186	22987	3.20	105 ne	30 ne		
3	pMMA	10				108 ne	27 ne		

* GPC 分析用溶媒に添加する分子量は分子重量が異なる。

実施例 4 ないし 8

実施例 5 ないし 8 は本発明によるエマルジョン重合法を説明するもので、対照例（コントロール）である実施例 4 とともに示す。pMMA 連鎖移動試剤が、重合の当初から直接添加する（全量をリアクターに）か、またはモノマーと同時に 90 分間かけて添加することによって、反応に導入されること以外は、実施例 2、3 と同様のマクロモノマーが用いられた。全ての反応組成分は、再度、BMA/ZEHMA/HEMA/MAA/メタクリルアミド/オリゴマー-pMMA であり、重量で示すそれぞれの比率は、30-X:61:3:3:3:X であり、ここで、X は各実施例で以下の表 2 に示されているような値をとる。これらの実施例において、重合開始剤は、アゾ化合物 4,4'-ビス-アゾビス（4-シアノ吉草酸）である。次の成分が用いられた。

重量部

パート 1

脱塩水	250.84
TREM LF-40	1.33
DOPANLO WAGE	1.11
オリゴマー-pMMA (実施例 5 および 6)	X

パート 2

脱塩水	32.64
4,4'-ビス-アゾビス（4-シアノ吉草酸）	0.93

パート 3

ブチルメタクリレート	90.52-X
2-エチルヘキシルメタクリレート	184.05
ヒドロキシエチルメタクリレート	9.05
メタクリルアミド	9.05
メタクリル酸	9.05
オリゴマー-pMMA (実施例 7 および 8)	X
TREM LF-40	80
DUPANOL WAGE	3.11
脱塩水	181.87

パート 4

脱塩水	80.88
-----	-------

合計 858.16

パート 1 が、2 リットルのリアクター内に充填され、混合、溶解され、185 から 187 °F に加熱される。続いて、パート 2 が開始剤供給容器内に充填され、混合、溶解される。続いて、パート 3 が前記モノマー供給容器内に充填され、混合はされない。パート

3 の組成分は、予め乳濁化され、80 から 85 °F の温度のエマルジョンに調整される。前記リアクター内にパート 3 の 5 % が単回投入されて重合が開始される。リアクターの温度は、185 から 187 °F に固定され、パート 2（開始剤溶液）の全てが一度に添加される。リアクターの温度が上昇する。温度が安定したら、パート 3 の残部が 90 分間かけて添加される。リアクターの温度は 190 から 194 °F に維持される。パート 3 の添加が終了したら、リアクターは 190 から 194 °F に 60 分間維持され、100 °F に冷却され、その後、パート 4 が 5 分間かけて添加される。

生成物の固形分は、35.25 % である。各実施例 4 ないし 8 で得られた生成物の結果を下記の第 2 表に示す。この表によれば、異なる水溶性重合開始剤を用いたオリゴマー連鎖移動試剤の有効性が示されている。コントロール（実施例 4）は、同じく未決定であるが、Mn100,000 以上であると見積もられる分子重量のラテックスを提供する。プロセスの当初からリアクター内に入れる（実施例 5 および 6）か、他のモノマーと同時に連続添加する（実施例 7 および 8）ことによって、pMMA を重合へ添加することにより、大幅な分子重量の低減が得られる。粒径はコントロールのものより以上に大きくならず、ほとんどの場合、コントロールのものより小さいことが判明した。

第2表 BMA / 2EHMA / HEMA / MMA / 4V7F-pHEMA (重量比) 30-X: 61: 3: 3: 3: 3: X									
実施例	4V7F-CTA (Mn=316; 0-1.31)	X	CTA の位置	Mn	Mw	分散度 平均値	位置	St. Dev.	
4	2710-F	0							24 nm
5	pHEMA	5	977F-	11260	22063	1.96	144 nm		56 nm
6	pHEMA	10	977F-	12083	24181	2.00	166 nm		37 nm
7	pHEMA	5	74-F	19237	59256	3.08	112 nm		38 nm
8	pHEMA	10	74-F	6717	15760	2.35	115 nm		25 nm

・GPC分析用溶媒に油やすに分子重量が高くなる。

特表平7-506392 (11)

実施例9、10。

これらの実施例は、官能基マクロモノマーであるポリ(ヒドロキシエチルメチルアクリラート)すなわちpHEMAを有する、本発明によるエマルジョン重合法を説明するものである。全ての反応組成分は、BMA/2EHMA/NAA/メタクリルアミド/pHEMAであり、重量で示すそれぞれの比率は、30:61:3:3:3であり、ここで、2EHMAは2-エチルヘキシルメタクリラート、BMAはメチルメタクリラートであり、HEMAはヒドロキシエチルメタクリラートであり、pHEMAはポリ(ヒドロキシエチルメタクリラート)マクロモノマー連鎖移動試剤である。本重合には、以下の成分が用いられた。

重量部

パート1

脱塩水	250.40
TREM LF-40	1.33
DUPANOL WAQE	1.11

パート2

脱塩水	32.64
過硫酸アンモニウム(実施例9)	0.76
4,4'-ビス(2,2,2-トリフルオロエチル)ジベンゾイル(実施例10)	0.93

パート3

ブチルメタクリラート	90.52
2-エチルヘキシルメタクリラート	184.05
メタクリルアミド	9.05
メタクリル酸	9.05
pHEMA*	12.57
TREM LF-40	3.80
DUPANOL WAQE	3.11
脱塩水	181.87

パート4

脱塩水	80.88
-----	-------

合計 858.16

・メチルエチルケトン中72%

パート1が、2リットルのリアクター内に充填され、混合、溶解され、185から187°Fに加熱される。続いて、パート2が開始剤供給容器内に充填され、混合、溶解される。続いて、パート3が前記モノマー供給容器内に充填され、混合はされない。パート3の組成分は、予め乳濁化され、80から85°Fの温度のエマルジョンに調節される。前記リアクター内にパート3の5%が逐回投入されて重合が開始される。

リアクターの温度は、185から187°Fに固定され、パート2(開始剤溶液)の全てが一度に添加される。リアクターの温度が上昇する。温度が安定したら、パート3の残部が90分かけて添加される。リアクターの温度は190から194°Fに維持される。パート3の添加が終了したら、リアクターは190から194°Fに60分間維持され、100°Fに冷却され、その後、パート4が5分間かけて添加される。

生成物の固形分は、34.07%である。得られたポリマー生成物の結果を下記の第3表に示す。第3表によれば、官能基化オリゴマー連鎖移動試剤(pHEMA)は、同様に、過硫酸またはアゾ重合開始剤を用いる効果的な連鎖移動試剤として作用することができる。ことが示される。

(以下余白)

特表平7-506392 (12)

実施例11~13

実施例12および13は、コントロールとしての実施例11と共に、MMA/STY/ZEHA/HEA/MMA/メタクリルアミド/オリゴマーpMMA（重量比で26.5-X:15:50:3.0:3.0:2.5:X）からの水系におけるポリマーの製造方法を示すものである。ここで、MMAはメチルメタクリレート、STYはスチレン、ZEHAは2-エチルヘキシルアクリレート、HEAはヒドロキシエチルアクリレート、MAAはメタクリル酸、およびオリゴマーpMMAは本発明に従うポリ（メチルメタクリレート）マクロモノマーである。次の成分は上記配合において用いられている。

重量部

パート1

脱塩水	250.94
TREN LF-40	1.33
DOPANOL WAQE	1.11

パート2

脱塩水	32.64
過硫酸アンモニウム	0.76

下される。上記リアクター温度は185 ~ 187 °Fに安定化され、パート2の全ては一度に加えられる。上記リアクター温度は約5分で上昇し始めるであろう。上記温度が安定したら、パート3の残りは90分かけて加えられる。温度は190 ~ 194 °Fまでに制御されるべきである。パート3の添加が完了した時点で、温度は60分間保持され、その後、104 °Fまで冷却される。パート4は上記供給容器内に5分かけて加えられる。理論固形分は29.25 %である。上記の結果は以下の第4表に示され、この表は、オリゴマーpMMA連鎖移動試剤が、ほとんどアクリレートモノマーおよびスチレンモノマーからなるポリマーのポリマー分子量を下げることができることを示している。

(以下余白)

表3 第3表 MMA / ZEHA / MAA / STY / A7EF / 4457-HEMA (重量比)									
30 : 61 : 3 : 3 : 3 : 3									
実施例	4457-CTA (Mn=320; D=1.24)	開始剤 97A	97B	Mn	Nw	分散度	平均径	約 径 St.Dev.	
1	2750-4	0.76	過硫酸 77E-9A	40983	209451	5.11	107 nm	31 nm	
9	HEMA	0.76	過硫酸 77E-9A	40983	209451	5.11	135 nm	29 nm	
4	2750-4	0.93	AZO**	44915	406319	9.05	144 nm	24 nm	
10	pHEMA	0.93	AZO**	44915	406319	9.05	142 nm	24 nm	狭い

* GPC 分析用溶媒に換わすには分子量が異なる。

** 4,4'-Ox-bis(77E-9A) (4-77/吉野酸)

パート3

メチルメタクリレート	82.66-X
スチレン	48.80
2-エチルヘキシルアクリレート	158.00
2-ヒドロキシエチルアクリレート	9.36
メタクリル酸	9.36
オリゴマーpMMA	X
メタクリルアミド	7.80
TREN LF-40	3.80
Dupanol WAQE	3.11
脱塩水	181.87

パート4

脱塩水	79.00
-----	-------

合計 783.88

パート1は2リットルのリアクター内に秤量され、混合されて溶解され、185 ~ 187 °Fに加熱される。パート2中の成分は開始剤供給ポットに順に投入され、混合され、かつ溶解される。パート3は上記モノマー供給容器内に上記リスト順に投入されるが、混合はされない。パート3の内容物は予め乳化され、乳化温度80 ~ 85 °Fに調整される。上記乳化状態になるとすぐに、5 %のモノマーが上記リアクターに一度に滴

特表平7-506392 (13)

実施例 14

本実施例は、MMA/STY/2EHA/HEA/MMA/N-メチロールメタクリルアミド/オリゴマーpMMA(重量比で24:1:50:5.0:5.0:5:10)からの水性系におけるポリマーの製造方法を示すものである。ここで、MMAはメチルメタクリレート、STYはスチレン、2EHAは2-エチルヘキシルアクリレート、HEAはヒドロキシエチルアクリレート、MMAはメタクリル酸、およびオリゴマーpMMAは本発明に従うポリ(メチルメタクリレート)マクロモノマーである。次の成分は上記割合において用いられている。

重量部

パート1

脱塩水	878.29
TREM LF-40	4.66
POLYSTEP B1	3.33

パート2

脱塩水	104.24
過硫酸アンモニウム	2.66

パート3

メチルメタクリレート	360.97-X
スチレン	10.62
2-エチルヘキシルアクリレート	530.84
2-ヒドロキシエチルアクリレート	53.08
メタクリル酸	5.008
pMMAマクロモノマー	X
N-メチロールメタクリルアミド	88.47
TREM LF-40	13.30
POLYSTEP B1	9.31
脱塩水	547.45

パート4

脱塩水	10.01
過硫酸アンモニウム	1.50

パート5

水性アンモニア(29%)	19.96
殺生物剤(Biocide)	2.66
脱塩水	369.96

合計	3064.38
固形分合計	1081.63
理論固形分	35.30

パート1は2リットルのリアクター内に秤量され、混合されて溶解され、185 ~ 187 °F に加熱される。パート2中の成分は開始剤供給ポットに順に投入され、混合され、かつ溶解される。パート3は上記モノマー供給容器内に上記リスト順に投入されるが、混合はされない。パート3の内容物は予め乳化され、乳化温度80~85 °F に調整される。上記乳化状態になるとすぐに、5%のモノマーが185 ~ 187 °F に設定されている上記リアクターに一度に滴下される。上記リアクター温度は185 ~ 187 °F に安定化され、パート2の全ては一度に加えられる。上記リアクター温度は約5分で上昇し始める。上記温度が安定したら、パート3の残りは90分間かけて加えられる。温度は190 ~ 194 °F までに制御されるべきである。パート3の開始後にパート4は一度に60分間かけて上記リアクターに加えられる。結果は第5表に示されている。本実施例は、官能基が付与され、かつ、反応性モノマーであるn-メチロールメタクリルアミドの上記プロセスにおける使用を含む、上記組成の修正が上記連鎖移動剤の効率上、あまり又は全く効果がないことを示している。パート3の完了時に、温度は60分間保持され、その後、104 °F まで冷却される。パート5は上記供給容器内に5分間かけて加えられる。

第4表 MMA / STY / 2EHA / HEA / MAA / 4956717 / 4957-MMA (重量比) 26.5-X: 15 : 50 : 3 : 3 : 2.5 : X									
実施例	147-CTA (Mn=294; D=1.24)	X	開始剤 g/g	Mn	Mw	分散度	平均径 nm	St.Dev.	径
11	270-4	0	過硫酸 77E-7A	17054	441671	2.59	86 nm		狭い
12	pMMA	5	過硫酸 77E-7A	10015	23170	2.31	79.8 nm		26 nm
13	pMMA	10	過硫酸 77E-7A				81.2 nm		狭い

* GPC 分析用溶媒に溶かすには分子重量が高すぎる。

特表平7-506392 (14)

第5表 MMA / STY / 2EMMA / HEA / MAA / N-IPMA / 4VST-MMA (重量比) 24 : 1 : 50 : 5 : 5 : 5 : 10									
実施例	4VST-CTA (Mn=270,000)	X	開始剤 %	Mn	Mw	分散度	平均径 nm	St.Dev.	粘度
14	pHMA	10	過底部 77°C-91	5391	14807	2.75	115 nm	41 nm	

パート 3

VAZO 64	2.00
脱イオン水	3.14
小計	5.14

最終合計 1971.52

開始剤 VAZO64 (登録商標) は、デュポン (米国デラウェア州ウィルミントン在) により市販されており、ACRYLSOL A (登録商標) は、ローム アンド ハース (Rohm & Haas) (米国ペンシルヴェニア州フィラデルフィア在) から市販されている。

内部バッフル (baffles) と高速攪拌器とを有する被覆フラスコ (jacketed flask) 内に、メチルメタクリレートモノマー、低分子重ポリアクリル酸、および脱イオン水が添加される。多羽攪拌器 (multi-bladed stirrer) が連結され、約 800rpm まで速度が上げられる。該フラスコの内容物は、65℃まで加熱され、開始剤 VAZO64 が添加される。該内容物は、80℃まで加熱され、この温度に 2 時間維持される。該フラスコの内容物は布で濾過され、脱イオン水で洗浄される。得られた固形ポリマーは炉の中に置かれて乾燥される。

得られた反応生成物は、461.52部 (23.41%) の固形分であり、残部は脱イオン水溶液である。該固形分は、458.77部 (23.27%) のメチルメタクリレートモノ

実施例 15

この実施例は、VAZOアゾ64開始剤および ACRYLSOL A1 ポリアクリル酸低分子重試剤 (ヒドロキシエチルセルロースを替わりに使用しても良い) を有する、本発明による熱重合法を説明するものである。これにより、均質な (100%) 線形メチルメタクリレートポリマー生成物が調製される。該生成物の分子量は、中位の分子量のマクロモノマーによって、制御される。得られるポリマー生成物は、95% のメチルメタクリレートと 5% のメチルメタクリレートマクロモノマーとである。本重合には、以下の成分が用いられた。

重量部

パート 1

脱イオン水	1506.86
ACRYLSOL A1	50.00
小計	1507.51

パート 2

メチルメタクリレート	435.83
マクロモノマー	22.94
小計	458.77

マーを含んでいる。2.5% のマクロモノマーで、連鎖移動試剤を用いず、メルカプタンもマクロモノマーも無い対照例 (コントロール) として、類似の手順を実行した。その結果を第6表に示す。

第6表

処理	数平均分子量	重量平均分子
未処理	>100,000	>200,000
2.5% 770NMA	37314	74830
5.0% 770NMA	20924	43539

実施例 16

この実施例は、本発明において用いられるような pHMA マクロモノマー連鎖移動試剤の調製を説明するものである。リアクターに攪拌器、熱電対、および冷却器 (condenser) を取り付け付けた。該リアクターを窒素雰囲気下に保持し、以下の成分を用いた。

重量部

パート 1

酢酸エチル	248.66
メチルメタクリレート	499.07

パート2

酢酸エチル	87.25
触媒	0.3540

パート3

メチルメタクリレート	1996.71
------------	---------

パート4

VAZO 52	19.62
酢酸エチル	848.33

・ 77721 (8077784077フェニル-794177) フォルマート (11)

パート1は上記リアクターに投入され、80℃に加熱された。温度が80℃に安定化されたとき、パート2が一度に上記リアクターに投入された。パート3（モノマー供給）とパート4（開始剤供給）は同時に加えられた。但し、パート3は240分間かけて加えられ、パート4は300分間かけて加えられた。上記開始剤が完全に供給されたときに、反応混合物は30分間保持された。上記触媒と未反応モノマーはその後に留去された。

実施例17

この実施例は、本発明に用いられるようなEMA/BMA

パート4

VAZO 52	19.62
酢酸エチル	848.33

・ 77721 (8077784077フェニル-794177) フォルマート (11)

パート1は上記リアクターに投入され、80℃に加熱された。温度が80℃に安定化されたとき、パート2が一度に上記リアクターに投入された。パート3（モノマー供給）とパート4（開始剤供給）は同時に加えられた。但し、パート3は240分間かけて加えられ、パート4は300分間かけて加えられた。上記開始剤が完全に供給されたときに、反応混合物は30分間保持された。上記触媒と未反応モノマーはその後に留去された。

目下、本発明を実施しようとする最良の形態は、ここに、詳細な説明と請求の範囲とにより説明されており、この最良の形態の選択は、重合されるモノマー、使用される特有の連鎖移動試料および開始剤、およびそれらの配合量、および温度、圧力、振動および収率を含む様々な因子に依存するであろう、ことが理解される。

特表平7-506392 (15)

マクロモノマー連鎖移動剤の製造方法を示すものである。ここで、EMAはエチルメタクリレートであり、BMAはブチルメタクリレートである。リアクターにはスーター、熱電対およびコンデンサーが装備されていた。上記リアクターは窒素陽圧下に保持され、次の成分が用いられた。

重量部

パート1

酢酸エチル	248.66
エチルメタクリレート	250.00
ブチルメタクリレート	250.00

パート2

酢酸エチル	87.25
触媒	0.3540

パート3

エチルメタクリレート	998.36
ブチルメタクリレート	998.36

国際調査報告

International application No. PCT/JP83/0116	
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC: C07C 343 US CL: 326/184, 304, 301, 326/306, 307, 308, 312, 313, 317 According to International Patent Classification (IPC) in its basic amended classification and IPC	
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S.: 326/184, 304, 301, 326/306, 307, 308, 312, 313, 317 Documentation searched other than minimum documentation in the extent that such documents are pertinent to the field searched	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category	Relevance to the invention
Y	JP. A. 3-161592 (DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.) 11 JULY 1991. See the entire document. 1-21
Y	JP. A. 3-161593 (DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.) 11 JULY 1991. See the entire document. 1-21
X	J. MACROMOL. SCI.-CHEM. A 23 (7), pages 839-852 (1986) "Copolymerization of W-Unsaturated Oligo (Methacrylates): New Macromonomers". JP. CACIOLI et al. See the entire document. 22-25
A	U.S. A. 3,672, 889 (BALTACZI et al) 27 JUNE 1972. See the entire document. 1-25
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See parent family name.	
Date of the actual completion of the international search: 16 JUNE 1993 Date of mailing of the international search report: 03 AUG 1993 Name and mailing address of the ISA/US: H. SAKOPIA, 7001 308 311 Telephone No.: 7001 308 311	

フロントページの続き

(72) 発明者 アントネリ、ジョゼフ アルバート
アメリカ合衆国 08077 ニュージャージー
ー州 リバートン ホームウッド ドライ
ブ 860